



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94103018.0

[51]Int.Cl⁵

H01M 2/14

[43]公开日 1994 年 11 月 9 日

[22]申请日 94.3.16

[30]优先权

[32]93.4.23 [33]US[31]052,250

[71]申请人 帕尔公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 P·J·迪根 J·Y·李

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴增勇 张志醒

H01M 2/16 H01M 2/18

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 电池的电极隔板

[57]摘要

电池的电极隔板, 包括用单体辐射接枝的超高分子重量的聚乙烯微孔性隔膜, 该隔板的特性: (a) 孔隙率范围约 50—95%左右, (b) 平均孔径从 0.1 至 20 微米左右, (c) 电解电阻约从 1 至 50mΩ-英寸²左右, (d) 浸渍在 50℃ 35%KOH 和 5%KMnO₄ 水溶液中 1 小时后最大重量损耗 1%, 电解电阻变化不大于 25%, (e) 长度和宽度两方向上的抗拉强度约 3.5 至 5.5 磅/英寸, (f) KOH 吸收比约从 5 至 30, (g) Gurley 透气率约为 1 至 300 秒/10ml, 和 (h) 厚度大约为 0.5 密耳至 10 密耳。



1. 一种电池的电极隔板，包括用单体辐射接枝的超高分子重量的聚乙烯微孔性隔膜，该隔板具有以下特性：

- (a) 孔隙率范围从约50%至95%左右，
- (b) 平均孔径范围从0.1左右至20微米左右，
- (c) 电解电阻范围大约从1至50 mΩ - 英寸²左右，
- (d) 浸渍在50℃的35% KOH和5% KMnO₄水溶液中1小时之后最大重量损耗1%，电解电阻变化不大于25%，
- (e) 在长度和宽度两方向上的抗拉强度约从3.5至5.5磅/英寸左右，
- (f) KOH吸收比大约从5至30左右，
- (g) Gurley透气率大约为1至300秒/10 ml 左右，和
- (h) 厚度大约为0.5密耳至10密耳左右。

2. 根据权利要求1的电池电极隔板，其特征在于：隔板保持80℃温度1小时之后，其长度收缩不大于2%左右，宽度收缩不大于1%左右。

3. 根据权利要求2的电池电极隔板，其特征在于该隔板具有的CWST范围大约从72至95达因/cm左右。

4. 根据权利要求3的电池电极隔板，其特征在于：经在沸水中提取30分钟之后，该CWST仍然基本恒定。

5. 根据权利要求3的电池电极隔板，其特征在于：电解电阻范围大约从5至20 mΩ - 英寸²左右。

6. 根据权利要求1的电池电极隔板，其特征在于所述单体选自含有羧酸基团的单体。

7. 根据权利要求6的电池电极隔板，所述单体选自丙烯酸，甲基

丙烯酸，马来酸，富马酸，衣康酸，柠康酸，巴豆酸，丙烯酸钠，甲基丙烯酸钠，甲基丙烯酸钾，丙烯酸羟基烷基酯，甲基丙烯酸羟基烷基酯及其混合物。

8. 根据权利要求6的电池电极隔板，其特征在于所述单体选自丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸羟丙酯，丙烯酸羟乙酯，丙烯酸羟丙酯，及其混合物。

9. 一种电池包括至少一对极性相反的电极，电解质和置于极性相反电极间的如权利要求1的隔板。

10. 根据权利要求9的电池，其特征在于该电池是开有开口的镍镉电池。

11. 根据权利要求9的电池，其特征在于该电池是开有开口的镍-金属氢化物电池。

12. 根据权利要求9的电池，其特征在于该电池是开有开口的镍锌电池。

13. 根据权利要求9的电池，其特征在于该电池是开有开口的镍-铁电池。

14. 根据权利要求9的电池，其特征在于该电池是锌-空气电池。

15. 根据权利要求9的电池，其特征在于该电池是银-镉电池。

16. 根据权利要求9的电池，其特征在于该电池是锌-二氧化锰电池。

17. 根据权利要求9的电池，其特征在于该电池是锌-卤化物电池。

18. 根据权利要求1的电池电极隔板，其特征在于所述隔膜具有曲折的多孔结构。

19. 根据权利要求18的电池电极隔板，其特征在于所述隔膜有一个相对所述多孔的叠层状薄片结构。

20. 根据权利要求19的电池电极隔板, 其特征在于所述单体选自具有羧酸基的单体。

21. 根据权利要求20的电池电极隔板, 其特征在于所述单体选自包含丙烯酸, 甲基丙烯酸, 马来酸, 富马酸, 衣康酸, 柠康酸, 巴豆酸, 丙烯酸钠, 甲基丙烯酸钠, 甲基丙烯酸钾, 丙烯酸羟基烷基酯, 甲基丙烯酸羟基烷基酯及其混合物。

22. 根据权利要求20的电池电极隔板, 其特征在于所述单体选自包含丙烯酸, 甲基丙烯酸, 甲基丙烯酸羟乙酯, 甲基丙烯酸羟丙酯, 丙烯酸羟乙酯, 丙烯酸羟丙酯及其混合物。

23. 一种电池, 它包括至少一对极性相反的电极, 电解质和置于所述极性相反电极之间的权利要求19的隔板。

电池的电极隔板

一般地说本发明涉及蓄电池，更确切地说，本发明涉及蓄电池的微孔性电极隔板。

蓄电池有采用各种电极组合的许多种不同物理形态。随着电动车辆和其他机械的出现，已增强了对高能量密度电池的需求。这一需求已影响到对电池的设计。对于这类应用，制造电极板彼此紧靠的电池是人们所希望的。然而，在制成这类电池时，由于电极靠近而增加了引起内部短路的危险。

作为上述问题的一个实例，是碱性镍镉电池。按常规，这类电池使用一种烧结的负电极。如今，这种电极已为一种塑性粘结电极(Plastic bonded electrode)所替代，以增强存储容量。然而，当反复进行充电和放电时，具有这种电极的电池比具有烧结负电极的电池更可能较早发生内部短路。这种内部短路问题是由所谓“迁移”现象所引起的，在此现象中，镉的活性材料增长并从负极转移至正极。

克服上述问题的一种方法是通过使用微孔性电极隔板。镉活性材料的增长通过微孔性隔板被阻止，因此，该方法可基本上完全避免由镉的活性材料增长而引起的内部短路。然而，用这种隔板的一个问题在于这类隔板的透气系数(gas permeation coefficient)低，有导致电池不希望的断路或排气的可能。第二个问题是这种隔板为获得适宜的隔膜湿润度而含有表面活性剂而引起的。这类表面活性剂最终会从隔板中渗出，污染电池环境并引起电池的过早破坏和性能恶化。

可润湿电池隔离板公开于U.S专利5126219中，这些隔板是由超高分子重量的聚烯烃长丝和纤维制成并形成具有至少百分之二十的孔隙

率(void volume) 的网膜。湿润度是通过在挤压以前将湿度计填料最终混合到聚烯烃挤压混合物中而给出。这样一种组分给予该材料比由简单涂层所提供的更为持久的湿润度, 但在实践中仍存在一些问题。

现有为数众多的电池系统需要使用隔离板。遗憾的是, 每种系统各自具有其对隔离板性能的特定要求。然而, 隔离板的某些性能无论它们应用在何种特定电池系统均被认为是理想的:

- (a) 正和负电极间的薄的和可靠的隔离,
- (b) 电解液中极低的电解质电阻,
- (c) 即使在升温条件下曝露在电解液与氧化剂下的长期化学稳定性,
- (d) 吸收和保持大量电解液的能力,
- (e) 良好的透气性和
- (f) 高度的机器和横向机械强度。

没有一种现有的商用隔离板全都满足这些要求。

这样, 仍需要这样一种同时具备各种理想性能的电池隔离板。本发明的一个目的是提供这种电池隔离板以及装有这种隔离板的电池。

本发明的这些和其他目的和优点以及附加的发明特性将从本文所提供的本发明的说明中一目了然。

本发明提供了一种电池隔离板, 它包括用单体辐射接枝的超高分子重量聚乙烯的微孔性隔膜, 该隔离板具有以下特性:

- (a) 孔隙率范围从大致50 %至95 %左右,
- (b) 平均孔径范围从0.1左右至大约20微米,
- (c) 电解质的电阻范围大约为1至50毫欧姆—英寸平方左右。
- (d) 在50℃下浸入35 %KOH和5. %KMnO₄的水溶液中经1小时后, 最大重量损耗1 %, 而电解质电阻的变化不大于25 %, 而
- (e) 在长度和宽度两方向上的抗拉强度均约从3.5至5.5磅/英

寸左右，

(f) KOH吸收比约从5至30左右，和

(g) Gurley透气率大约为1至300秒/10毫升，

该隔离板最好厚度约为0.5密耳至10密耳左右。

本发明还提供了一种电池，它包括至少一对极性相反的电极，电解质，和位于极性相反的两电极之间的本发明的隔离板。

图1是在制作本发明电池隔离板时有用的基片的一个扫描电子显微照片。

本发明提供一种电池电极隔离板，该板具有某些特性，这些特性迄今还未被现有电池隔离板所同时具备的。特别是，本发明隔离板在形成很高速率容量的KOH电解液中具有极低的电解质电阻。此外，该隔板是永久性可湿的，在隔板中不存在当存放于电解液和水中甚至持续一段时间时可从隔板沥出的表面活性剂或吸湿填料。因此，电解质电阻不会随时间而变化。这类隔板还有高的KOH吸收能力，高的气体渗透率并显示对称的机械强度，而无定向的低强度。此外，这类隔板在从沸点至 -40°C 的宽广温度范围的KOH电解质中，具有极好的稳定性，并拥有极佳的氧化稳定性，和当 KMnO_4/KOH 沸腾时几乎无重量损耗。这类隔板还是可绝热的。

本发明的隔离板包括一种用单体辐射接枝的超高分子重量的聚乙烯微孔性隔膜，该隔板有以下特征：

(a) 孔隙率范围从50%左右至95%左右，

(b) 平均孔径范围从0.1左右至20微米左右，

(c) 电解质电阻范围从1左右到 $50\text{ m}\Omega - \text{英寸}^2$ ，

(d) 浸在 50°C 的35%KOH和5% KMnO_4 水溶液中1小时后，最大重量损失1%和电解质电阻变化不大于25%。

(e) 长度和宽度方向上的抗拉强度均为3.5磅/英寸左右至5.5

磅/英寸,

(f) KOH吸收率约从5至30左右, 和

(g) Gurley透气率约为1至300秒/10毫升。

该隔板最好厚度约为0.5密耳至10密耳左右。优点是隔板在80℃温度下维持1小时之后, 沿长度和宽度方向上的收缩不大于2%左右和1%, 其CWST范围从72左右至95 dyne/cm左右, 电解质电阻范围约从5至20 mΩ-英寸²。最好, 在沸水中蒸馏30分钟之后, CWST仍然恒定。

本发明的电池隔板是根据以下所述材料和步骤制备的。

基片

初始材料是由高分子量聚乙烯制成的微孔聚乙烯基片。该聚乙烯应有超高分子量(“UHMW”), 即标准负载熔融指数(standard load melt index)小于每10分钟0.04左右, 而且当根据ASTM D 1238-70测量时最好为0, 而特性粘度大于3.0左右(在135℃下的苯烷中测得)。最佳UHMW聚乙烯是那些具有根据ASTM D 4020-81测得的标称称重均分子量大约为50万与5百万之间的聚乙烯。使用如本文所揭示的较高分子重量范围内的UHMW聚乙烯是最可取的。可将少量较低分子重量的聚烯烃与其共混。这类UHMW聚乙烯在本领域中是已知的, 例如, STAMYLAN UH[®](荷兰, Geleen, DSM)。

对本发明有用的微孔性UHMW聚乙烯基片应有相对于孔隙的叠层薄片状结构。该薄片状叠层结构可在扫描电子显微镜下见到, 如图1示出的一个有用基片的扫描电子显微照片, 该照片示出一种曲折的孔隙结构。与此相反, 非理想基片的笔直孔隙结构, 诸如某些Celgard[®]膜, 示于Celgard[®]技术新闻片小册子(celanese公司, 1985)中的扫描电子显微照片中。这种基片最好采用欧洲专利500173中所揭示的凝胶挤压工艺来制备。这种基片根据DSM(荷兰, Geleen)的不同等级

可在工业上用作微孔性UHMW-PE疏水性电池隔板。

微孔性基片应有下列性能：厚度约0.5至10密耳左右，最好为1至5密耳左右，基本重量约为3.0至50 g / m²，机器（长度）和横（宽度）两方向上的抗拉强度约为3.5至5.5磅/英寸，孔隙率为50%至95%，孔径为0.1至20微米。

辐射接枝

微孔性聚乙烯基片是通过使其永久性地吸水同时又不有害地改变其诸如空气通量，微孔孔隙率，机械强度等等原始性能而将其转变成有用的电池隔离板。

辐射接枝是达到这一结果的最佳技术。辐射源可以是来自钴60、铯90和铯137之类的放射性同位素，或来自X射线机、电子加速器和紫外线装置等机器。

接枝过程还包含活性单体的使用，这些活性单体将使聚乙烯基片亲水。对特定单体的选择将取决于电池系统的类型。对接枝有用的单体包括任何一般用于接枝聚乙烯的材料，例如象包含羧基的单体。这类单体的实例包括丙烯酸，甲基丙烯酸，马来酸，富马酸，衣康酸丙烯酸钠，异丁烯酸钠，异丁烯酸钾，丙烯酸羟乙酯，丙烯酸羟丙酯，甲基丙烯酸羟乙酯，和甲基丙烯酸羟丙酯。最佳单体为甲基丙烯酸和/或甲基丙烯酸羟乙酯。也可采用上述单体的混合物。

接枝一般通过下列任一步骤获得。可将基片辐照干燥后接着浸入一种单体溶液中。另外可对放入单体溶液中的基片进行辐照。单体溶液将包括上述单体中的一种或多种。上述溶液中单体的百分数范围可宽至0.1 wt %至100 Vol %。在下列实例中将更全面地描述最佳接枝步骤。

对具有能在形成电池隔板的长时间周期内保持可湿的微孔性隔膜

的使用保证了所生成的隔板与已知微孔性板状隔离装置相比具有更强的吸收电解质的能力。这种性能在形成“无补偿(Starved)电解质”(重组体)型电池时特别有用,在那里该隔板的关键性能是吸收和保持电解质,因为仅有的电解质是由隔板和极板所吸收的电解质。亲水性的永久性还提供了较好性能和较长的电池寿命。

本发明的隔板有各种性能。下列各段提供了用于评价一个隔板样品以判定是否满足这些性能的方法。

确定隔板孔隙率的程序包括使用Gurley密度计去测量一固定容积空气以给定压力穿过隔膜所化时间。较短时间反映隔膜的气孔较多。更精确的测量包括测量隔膜(D)的密度和本体聚合物(D₀)的密度和应用下列公式计算孔隙率:

$$\% \text{ porosity} = \frac{D_0 - D}{D_0} \times 100$$

确定隔板的平均孔径的程序是采用提供最大和平均通量孔径的Coulter多孔计(porometer)的始沸点技术。

确定隔板电解质电阻的程序描述于J. Cooper等人编辑的“用于碱性银氧化锌二次电池的隔板特性”(1965年9月俄亥俄洲, Dayton, 空气动力航空发动机实验室)一书第6B章。待测试隔板的样品被切成3份,然后浸入24±1℃下的40% KOH电解质中经1小时。用于测试的电池为Pall RAI 2401型,由带有在1000Hz下操作的铂电极的两个半电池单体组成。记录在电池单体处于40% KOH应有位置带有隔板电

池的电阻测值(R_s) 和没有隔板时的电阻测值(R_c) 。隔板的电解质电阻(R) 由下列方程给定:

$$R = R_s - R_c$$

根据ASTM D-638-60T测量隔板的抗拉强度。在下列情况下使用台式抗拉强度试验机: 1-1/2 X 1/2 英寸样品, 1英寸紧固隔板(grip separation), 2英寸/分钟应变率和23℃的温度。算出的断裂时的抗拉强度为 F/W , 其中 F 是断裂时的负载(磅), 而 W 是样品的宽度(英寸)。通过从断裂时的伸长度减去夹紧间距并将该结果除以初始夹紧间距来确定伸长度百分比。这结果乘以100, 以提供伸长率百分数。

KOH吸收比率和吸收率定量地表示吸收KOH材料的能力。为确定样品的吸收比, 对0.2至0.5样品称重然后将其放入室温(RT) 下的包含40%KOH的200ml 的烧杯中达1小时。取出样品并抽取过量的电解质达三分钟。然后对该湿样品再称重。吸收比就是湿样品的重量除以干燥样品重量之比。为确定隔板的吸收比。将隔板的1-1/2英寸直径圆盘置于充满40%KOH烧杯中。记录弄湿90-100%样品区所花费的时间。达完全饱和的最大允许时间为90秒钟。

隔离板的氧化稳定性或抗氧化性是重要的, 因为在电池中使用对氧化不稳定的隔板将导致很差的电气性能, 显示其本身的搁置和使用寿命短。用于测量氧化电阻的试验描述于J. Cooper等人编辑的“碱性银氧化锌二次电池所用隔板的特性”第8章(1965年9月俄亥俄Dayton, 空气动力航空发动机实验室)。该实验要求将大约1克干样品放入装有250ml 35% KOH和5% $KMnO_4$ 的烧杯中并将其完全浸没。盖上玻璃盖, 令烧杯在50℃下保持1小时。然后应将该样品在5%乙二酸

中清洗，接着用去离子水清洗。然后将该样品干燥和再称重。通过计算重量百分比损耗和电解质电阻变化来确定稳定性。重量百分比损耗由下列公式提供：

$$\text{重量\%损耗} = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100$$

其中 W_i 是样品初始重量， W_f 是样品最后重量。

隔板升温时的长期稳定性是可由检查样品浸入80℃的KOH中24小时后，其尺寸变化及其电解质电阻变化来确定。这些性能的任何大变化均表明性能恶化。为确定长期稳定性，试验4-1/2 X 1-1/2英寸隔板样品，以确定其在40% KOH中的初始电解质电阻。然后将样品浸入40% KOH中并在80℃下维持24小时。冷却后测量样品尺寸及其电解质电阻。计算任何尺寸变化作为膨胀百分比。这个百分比是通过从原始面积减去经浸渍以后样品面积，再将该结果除以样品的原始面积并乘以100来确定的。

隔板的透气率是在低压力下的固定体积的空气流过标准面积所需时间的一种度量。该程序描述于ASTM D-726-58中。用于该试验的仪器是4110型Gurley密度计。为进行该试验，将一样品插入和固定在密度计内。柱面梯度(cylinder gradient)上升至100cc(100ml)线，然后在其自身重量下使其降落。记录100cc空气通过样品所化费的时间(以秒为单位)。

样品厚度是对一平方英尺样品截面所取的十个厚度测值的平均值。

多孔媒质的临界润湿表面张力(CWST)是在预定时间量内被多孔

媒质吸收的液体表面和未被多孔媒质吸收的液体表面之间的表面张力。因此，具有低于多孔媒质的CWST的表面张力的液体一旦与该多孔媒质接触时，将瞬间润湿该媒质而易于流通。另一方面，表面张力高于多孔媒质的CWST的液体在低差压下根本不能流通，而在足够高的差压下可不规则的流通。正如U.S. 专利4880548中所揭示的，多孔媒质的CWST可通过各施加具有2至4 dynes/cm的不同表面张力的液滴串并观测各液滴随时间的吸收或不吸收来确定。

还设计了可湿性试验，以便在溶剂抽出，例如，水或二氯甲烷抽出后，测量隔板的可湿度。若该可湿度并不恒定，则CWST将减小同时电解质电阻将很快增大。为进行这一试验，测量并记录隔板样品的CWST和电解质电阻。从该样品切下4-1/2 X 1-1/2英寸块并将其浸入80℃水中达30分钟。经冷却和进一步漂洗后，待该样品块风干并测量CWST和电解质电阻。然后将CWST和电解质电阻同对原始样品进行测试所得到的值相比较。从同一隔板样品切下第二4-1/2 X 1-1/2英寸块并将其浸入RT下的二氯甲烷达15分钟。然后将该块用去离子水洗净并风干。再测量CWST和电解质电阻并同对原始样品试验时所得到的值相比较。

电池的种类

本发明的隔板可用来代替现有各种电池中所用的隔离板，这些电池包括淹没电池(flooded cell)和无补偿电解质(starved electrolyte)碱性电池。这些隔板还可用于各种其他电池，例如，镍镉，镍-金属氢化物，镍-锌，镍-铁，锌-空气，银-镉，锌-锰二氧化物，和锌-卤素(诸如氯化锌和溴化锌)电池。构成上述电池的设计和方法对本领域技术人员是众所周知的，故不在此论述。

下列诸实例进一步说明本发明，但，当然这些实例不应认作以任

何方式对其范围的限制。本文中涉及的所有百分数，除另有说明以外均为体积百分数。

实例I

本例说明在制作本发明电池隔板时有用的那种微孔性聚乙烯隔膜的种类特性。

四种不同性能的微孔性聚乙烯隔膜均是从DSM获得的。名称为微孔性UHMW-PE疏水性电池隔板。每个隔膜经受了各种试验，其特性示于以下表I。

表I

性能	基片 I A	基片 I B	基片 I C	基片 I D
厚度 (密耳)	0.8	0.7	0.8	1.2
基本重量 (g/m ²)	8.59	6.55	3.9	7.26
拉力 (lbs/in)	M.D.=3.8 T.D. 4.1	3.1 4.7	1.6 3.3	1.7 4.1
拉伸率 (%)	M.D.=16.3 T.D. 21.8	21.9 17.8	25 15	23 12
CWST (达因/cm)	30	30	33	30
K _L 酒精 (psi)	2.5	13	6-7	2-5
m.p. (°C, DSC)	140.5	142.8	143.4	--
热稳定性 (% 收缩率)				
120°C/4 小时	16.60	29.69	89	25
100°C/8 小时	4.63	6.29	21	12
100°C/4 小时	1.56	8.96	20	13
80°C/16 小时	1.56	1.75	10	6

实例2

将实施例1的两个微孔性聚乙烯隔膜，即基片1A和1B使其以30英尺/分钟的速度通过一单体浴液，浴液中含有6%甲基丙烯酸，10%的甲基丙烯酸羟乙酯，0.05%二甘醇二甲基丙烯酸酯，25%TBA，和58.95%的去离子水。该隔膜立即变成透明。将湿的隔膜曝露于10 Mrads的电子束辐射下。辐照后，将该隔膜置于60℃炉内达1小时。再将隔膜在去离子水中漂洗两小时，经20分钟于60℃的循环空气炉内干燥。分别表示为2A和2B的隔板是水可润湿的，具有90达因/cm的CWST，以及 $9\text{ m}\Omega - \text{英寸}^2$ 的极小电解质电阻。正如实例1所表明的，未接枝隔膜是疏水性的，其CWST为30达因/cm左右，并具有极高的电解质电阻。

本发明隔板A和B的其他特性与现有隔离板Celgard 3401(Hoechst-Celanese)的特性比较一起示于表2中。

表2

性能	实例 2A	实例 2B	Celgard® 3401
厚度 (mil)	1.5	1.0	1.0
基本重量 (g/m ²)	10.87	7.75	16.87
抗拉强度 (lb/in)			
MD	4.5	4.5	19.2
TD	4.0	4.6	1.8
电解质电阻 (mΩ-in ² in 40% KOH at RT)	9	8	22
CWST (达因/cm)	90 <5 sec	90 <1 min	90 <1 min
浸入MeCl ₂ 中15分钟后的CWST	86 <10 sec	86 <10 sec	32
Gurley 气流 (sec/10 ml)	6	55	306
KOH 吸收率 (sec)	6	8	6
KOH 吸收率 (g)	13.5	22.5	2.91
湿/g 干)			
KOH 膨胀率 (%)			
RT L	0	0	0
W	0	0	0
80°C L	+0.6	+0.5	+0.5
W	+0.8	+0.8	+0.8
热稳定性 (%)			
干: 80°C 1小时	-1.3	-1.3	-2.5
KOH 中浸湿 80°C 1 小时	+1.4	+1.3	+1.3
长期稳定性 (mΩ-英寸 ² 80°C/ 24小时)			
初始电阻	9	8	21
最后电阻	9	6	14

如上表所示，样品2A和2B的厚度极薄并有比Celgard 3401较低的基本重量。这些样品沿机器和横向不显示非对称拉力。它们呈现比Celgard 3401高得多的气体渗透率并吸收多得多的KOH电解质。这些性能对无补偿二次电池是极其重要的。

实例3

实例1的微孔性聚乙烯隔膜，即基片1C用Reemay[®]夹层卷绕并浸入

一种单体溶液中，该溶液为0.8%甲基丙烯酸，0.5%甲基丙烯酸羟乙酯，20%TBA，1%聚乙二醇(600)二甲基丙烯酸酯和77.7%的去离子水。然后将该卷抽真空达15分钟并密封。接着将该隔膜卷曝露在剂量率为10000rad/小时的伽马射线辐照下达20小时，至总剂量为0.2Mrad。将隔膜卷打开并在去离子水中漂洗两小时。再将其放入60℃的空气循环炉内干燥20分钟。由此形成的隔板是水可润湿的，并具有0.8mil的厚度和36mΩ-英寸²的电解质电阻。该样品证明吸水性可通过γ辐射接枝来得到。该隔板在不同电解质中的尺寸稳定性示于表3中。

表3

电解质	长度延伸率	宽度延伸率
40% KOH	0%	0%
28% NaOH	0%	3%
20% H ₂ SO ₄	5.5%	0%

实例4

使实例1的微孔性聚乙烯隔膜即基片1C以30英尺/分钟的速率通过单体浴液，该浴液包含10%的甲基丙烯酸，1.5%的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯600，30%TBA和58.5%去离子水。该隔膜立即变为透明。然后将该湿隔膜曝露于电子束辐射下至总剂量达10Mrad，将由此获得的隔板置于DI水中漂洗1小时并在60℃空气循环炉内干燥20分钟。由此获得的隔板是水可润湿的并具有0.9mil的厚度和14mΩ-英寸²的电解

质电阻。隔板升温时的该电解质电阻示于表4。

表4

温度	电解质电阻($\text{m}\Omega - \text{英寸}^2$)
25 °C	17
40 °C	9
50 °C	5
60 °C	6
70 °C	6

该隔板在温度为40和70 °C之间的KOH电解质中相对稳定并更加具有极低的电解质电阻。

实例5

将实例1的微孔性聚乙烯隔膜，即基片1D，在惰性氮气气氛下暴露于电子束辐射中直到总剂量达10 Mrad，然后将其浸没在包含10 %MA，30 %TBA和60 %的蒸馏水的单体浴液中。将接枝后的隔膜置于室温下逗留48小时，此后在DI水中漂洗2小时并经整夜的自然干燥。该隔板是水可润湿的，具有85达因/cm的CWST。将隔板用40 % KOH溶液润湿15秒钟并用40 %浓度的 H_2SO_4 溶液即时润湿。该隔板具有良好的一致性并具10 $\text{m}\Omega - \text{英寸}^2$ 的电解电阻。该隔板在置于50 °C的KOH电解液和浓 H_2SO_4 中24小时之后，是相容的。

图 1



实例6

将实例1的直的两英尺聚乙烯隔膜，即基片1D，用纸夹在其间卷绕成一个卷。然后将该卷导入一个含有10%丙烯酸单体水溶液的试验管中。用真空泵将该管抽气5分钟并密封。将该管及其内容物置于Co-60园顶室内，以剂量率为10000rads/小时辐照20小时。经此辐照处理后，用热水清洗该接枝隔膜并加以干燥。如此获得的隔离膜是水可湿润的并具有 $25\text{ m}\Omega - \text{英寸}^2$ 的电解电阻。本例表示除甲基丙烯酸以外的酸类能用于接枝而获得吸水性隔板。

实例7

除用10%甲基丙烯酸单体水溶液代替10%丙烯酸单体水溶液以外，重复实例6的程序。由此获得的隔板是水可润湿的并在40%KOH中具有 $12\text{ m}\Omega - \text{英寸}^2$ 的电解电阻和在40% H_2SO_4 中具有 $18\text{ m}\Omega - \text{英寸}^2$ 的电解电阻。该隔板在KOH和 H_2SO_4 电解液中是稳定的。该隔板在置于KOH和 H_2SO_4 中一周后，具有的电解电阻在40%KOH中为 $10\text{ m}\Omega - \text{英寸}^2$ 而在40% H_2SO_4 中为 $27\text{ m}\Omega - \text{英寸}^2$ 。隔板的物理完整性保持原封不动。

实例8

实例1的微孔性聚乙烯隔膜卷，即基片1B曝露在惰性氮气气氛(氧气浓度低于40ppm)下的电子束中直至总剂量达10Mrads。然后立即令隔膜通过一包含10%丙烯酸羟甲酯，6%的甲基丙烯酸，0.05%二甘醇二甲基丙烯酸酯，25%的TBA，和58.95%去离子水的浴液。将该卷存放在室温氮气下达4天。接着，进行滴流式清洗4小时并自然干燥

。由此得到的隔板是即时水可润湿的并呈现其在整个宽度和长度上电解电阻的极佳均一性该隔板的其他特性与同现有Celgard 3401 隔板的比较一起示于表5。

表5

性能	Celgard® 3401	例8
薄膜型	微孔性	微孔性
厚度 (mil)	1.0	1.8
基本重量 (g/m ²)	16.9	13.5
电解电阻 (23°C, 35% KOH中的mΩ-英寸 ²)	15	9
35% KOH吸收干燥法的吸收率 ¹		
Gould 法 (吸2分钟)	80	290
	220	650
35% KOH中的延伸率 (%)		
L	+0.1	+0.5
W	+0.4	+1.2
Gurley 气流 (秒/10 ml)	350	130
抗拉强度(磅/英寸)		
MD	19.2	4.5
TD	1.8	4.6
断裂时延伸率 (%)		
MD	44	19.4
TD	536	16.0
35% KOH中沸腾1小时 (重量损耗)的KOH稳定度 (%)	-8	0
80°C空气中1小时延伸率 (%)		
L	-3.6	-1.8
W	0	0
100°C达1小时		
L	-4.6	-0.9
W	0	0
热密封性	是	是

正如上表所示，本发明隔板具有比Celgard 3401 较低的电解电阻，它还更多吸收KOH电解液和有更高的透气率。本例还说明了用电子束接枝基片以制作根据本发明隔板的另一种方式。

实例9

本例说明由本发明隔板提供的在极低温下的优良的电阻。例8说明本发明隔板在室温下呈现比众所周知的现有微孔性电池隔板Celgard®3401 更低的电阻。由本发明隔板提供的较低电阻使电阻能以较高速率进行放电和充电，这是一个极理想的性能。将本发明隔板与市场可买到的隔板在低温电阻方面作更进一步比较。在零度以下温度，随着温度减小本发明隔板电阻增大速率要比Celgard®3401 隔板慢得多。因此，在低温下，使用本发明隔板的电池将比应用传统隔板的电池拥有较高的能量和功率容量。例8的本发明隔板与Celgard®3401 隔板在不同温度下的电阻值示于表6中。

表6

隔板	25 °C	-10 °C	-20 °C	-30 °C	-40 °C
例8	9 mΩ - 英寸 ²	26	44	86	158

实例10

本例说明本发明隔板在较高温度下所拥有的优良氧化稳定性。

将例8制作的隔板所取出的样品切成2'' × 4'' 条并在装有5% KMnO_4 / 35% KOH的烧杯中于50℃加热1小时。从Celgard® 3401隔板中取类似样品并进行类似处理。将两样品用5%乙二酸清洗，以溶解去除任何残余的 KMnO_4 产物并用去离子水漂洗。在两种样品曝露辐射前后确定重量损耗%，初始电阻和最后电阻，这些试验的结果列入表7。

表7

隔板	重量损耗%*	初始电阻($\text{m}\Omega$ - 英寸 ²)	最后电阻($\text{m}\Omega$ - 英寸 ²)
例8	0.15	9	7
Celgard® 3401	15	20	>>5000

* 三次隔板试验的平均值

这些结果表明应用本发明隔板的电池比传统隔板曝露于相同条件下时将具有较长的使用寿命。Celgard® 3401隔板具有大得多的重量损耗并在未显著影响本发明隔板的条件下变得基本上不导电。

实例11

本例表明由本发明隔板具有的亲水性的永久性。不象其他隔板通过将润湿剂或吸湿剂加入隔膜中来获得亲水性，这类试剂可从隔板沥出使隔板再为疏水的，本发明隔板呈现出不会因沥析而降低性能的亲水性。两种试验均是为证明该事实而进行的。第一个试验涉及在80℃下提取样品的水达30分钟，另一个试验涉及在室温下提取样品的二氯甲烷达15分钟。确定本发明样品与Celgard[®] 3401隔板样品的CWST和电阻值，其结果示于表8中。

表8

隔板	初始 CWST (达因/cm)	抽水后的 CWST (达因/cm)	抽MeCl ₂ 后的 CWST (达因/cm)	初始 电阻 (mΩ-英寸 ²)	抽MeCl ₂ 后的电阻 (mΩ-英寸 ²)
例2A	90	90 <5秒	86	9	10
例2B	90	90 <5秒	86	8	10
Celgard [®] 90	90	90 >5秒	32	22	>5000
3401		87 10秒			

由此显见：当曝露于诸如二氯甲烷之类的有机溶剂时，Celgard[®] 3401隔板丧失其亲水性而变成疏水的。加之，其电解电阻急剧增大。反之，本发明隔板在同样曝露有机溶剂时没有显著变化。

实例12

本例说明本发明隔板在高温-低温循环条件下电化学性能方面的

优越性。

分别利用例8所制备的隔板以及Celgard[®]3401隔板并用锌负极板与氧化银正极板构成电化学电池。将40% KOH的水溶液用作电解液。测量并记录开路电压。将电池加热至60℃经30分钟再在5℃下冷却75分钟。加温至室温后，再次测量和记录开路电压第二时间。如在第一循环那样监视开路电压的同时重复该循环若干次。循环之后，将电池拆开(disassemble)并检查隔板。

如表9所示结果表明：在这种加热—冷却循环条件下用本发明隔板的电池开路电压不象用Celgard[®]3401隔板的电池那样快速下降。采用本发明隔板形成大约1.5V电压处的整平而不会落到1.1V以下。用Celgard[®]3401隔板的电池具有其电压降充分低于1.5V直至在1.1V以下。

该结果可用几种作用的组合来解释。首先，使得用Celgard[®]3401隔板的电池的氧化银极板更快地变成白色，从而将隔板中的润湿剂氧化成较深色。第二，电解液的膨胀和收缩有助于沥出未牢固粘接到Celgard[®]3401隔板上的润湿剂。第三，极板表面上的一部分氧化银氧化Celgard[®]3401隔板的润湿剂，从而引起电压降落。

表9

开路电压 (伏特)	例8	Celgard® 3401
初始:	1.69	1.70
加热周期1	1.69	1.68
冷却周期1	1.59	1.42
加热周期2	1.59	1.45
冷却周期2	1.55	1.25
加热周期3	1.56	1.28
冷却周期3	1.52	1.10
加热周期4	1.54	1.15
冷却周期4	1.52	1.06
在 RT 下 <i>overnite</i>	1.69	1.70
加热周期5:	1.69	1.68
冷却周期 5	1.59	1.42
加热周期6	1.59	1.45
冷却周期 6	1.55	1.27
加热周期7	1.56	1.28
冷却周期7	1.52	1.10
加热周期8	1.54	1.15
冷却周期8	1.52	1.06
电池拆装:		

隔板:

淡褐色

很深的褐色

Ag₂O 极板

某些部分仍为黑色

大部分为白色

本文引证的所有参考文献以此全盘引入供参考。

虽然现已着重根据最佳实施例描述了本发明，但对本领域的普通技术人员而言，可使用的已述最佳实施例的各种变化以及除本文具体描述以外予期可实施本发明的各种变化将是显而易见的。因此，本发明包括围绕如下列权利要求书所确定的本发明精神和范围内的所有改型。